

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-245456

(43) 公開日 平成10年(1998) 9月14日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	F I	
C 0 8 L 23/02		C 0 8 L 23/02	
C 0 8 K 3/22		C 0 8 K 3/22	
C 0 8 L 83/04		C 0 8 L 83/04	
H 0 1 B 3/30		H 0 1 B 3/30	N
7/34		7/34	B
審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 7 頁)			

(21) 出願番号 特願平9-51534

(22) 出願日 平成9年(1997) 3月6日

(71) 出願人 000002255
昭和電線電纜株式会社
神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号
(72) 発明者 大越 雅之
神奈川県川崎市川崎区小田栄2丁目1番1号 昭和電線電纜株式会社内
(74) 代理人 弁理士 多田 公子 (外1名)

(54) 【発明の名称】 難燃性ポリオレフィン組成物及び該組成物を使用した電力ケーブル

(57) 【要約】

【課題】 ハロゲンを含まないポリオレフィン系樹脂材料であって、十分な難燃性と機械的特性、加工性を有し、さらに電線被覆材料として使用した場合に好適な電気的特性を示す難燃性ポリオレフィン系組成物を提供する。

【解決手段】 ポリオレフィン樹脂100重量部に対し、難燃剤としての複合金属水酸化物を80～150重量部と、難燃助剤としてのシリコン化合物を1～10重量部含むことを特徴とする難燃性ポリオレフィン組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリオレフィン樹脂 10.0 重量部に対し、難燃剤としての複合金属水酸化物を 80～150 重量部と、難燃助剤としてのシリコン化合物を 1～10 重量部含むことを特徴とする難燃性ポリオレフィン組成物。

【請求項 2】 難燃剤が、式 $M_{1-x}M^2_x(OH)_2$ で表される複合金属水酸化物（式中、 M^2 は、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 及び Zn^{2+} の二価金属イオンの群から選ばれた少なくとも 1 種であり、 x は $0.001 \leq x \leq 0.9$ を満足する数である）であることを特徴とする請求項 1 に記載の難燃性ポリオレフィン組成物。

【請求項 3】 ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/エチルアクリレート共重合体及びエチレン/酢酸ビニル共重合体から選ばれた少なくとも 1 種からなることを特徴とする請求項 1 または 2 に記載の難燃性ポリオレフィン組成物。

【請求項 4】 酸素指数が 28 以上であることを特徴とする請求項 1～3 のいずれかに記載の難燃性ポリオレフィン組成物。

【請求項 5】 請求項 1～4 のいずれかに記載の難燃性ポリオレフィン組成物を絶縁層またはシースとして有する電力ケーブル。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、難燃性ポリオレフィン組成物に関し、特に電線及びケーブルの被覆材料、壁紙等の建築用材料等として使用できる低発煙性かつ低毒性の難燃性ポリオレフィン組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】ポリオレフィン樹脂は、可撓性を有し、かつ価格が他の材料と比較して安価であることから各種分野において広く使用されている。また電気絶縁性に優れているので、電線被覆材料としても大量に使用されている。

【0003】このようなポリオレフィン樹脂に難燃剤を配合することにより難燃性を付与した難燃性ポリオレフィン組成物が知られているが、近年ではさらに安全性を高めるとともに環境問題を考慮してハロゲンを含まず、燃焼した際に有毒ガス、煙の発生がより少ない難燃性ポリオレフィン組成物が注目されている。

【0004】ポリオレフィン樹脂としては、ポリエチレン、ポリプロピレン及びその共重合体であるエチレン/酢酸ビニル共重合体（EVA）、エチレン/エチルアクリレート共重合体（EEA）等が広く使用されているが、これらのポリオレフィン樹脂は本質的に易燃焼性であり、これらの樹脂を難燃化するためには難燃剤、難燃助剤等の添加を必要とする。

【0005】難燃剤としては、臭素系、塩素系等のハロゲン系難燃剤が難燃性付与効果が高いものとして知られ

ているが、これらは上記のようなノンハロゲン化、低有毒ガス化等の要請に答えることはできない。一方、その他のリン系難燃剤、金属水酸化物系難燃剤、金属水和物系難燃剤、金属酸化物系難燃剤等では、ポリオレフィン樹脂組成物に十分な難燃性（特に酸素指数 28 以上）を付与するためには大量の難燃剤、難燃助剤を添加しなければならない、例えば樹脂 100 重量部に対して少なくとも 150 重量部程度の難燃剤の添加を必要としていた。

【0006】ところがこのような大量の難燃剤等を含むポリオレフィン樹脂は機械的特性及び加工性の点で劣り、特に十分な機械的特性を必要とする用途において実用上の問題点が多かった。

【0007】従って、ハロゲンを含むことなくさらに優れた難燃性を有し、しかも優れた機械的特性を有する難燃性ポリオレフィンが求められている。また、電力ケーブル用の絶縁被覆等に使用する場合には、その電気的特性も重要である。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】従って本発明は、ハロゲンを含まないポリオレフィン系樹脂材料であって、十分な難燃性と機械的特性、加工性を有し、さらに電線被覆材料として使用した場合に好適な電気的特性を示す難燃性ポリオレフィン系組成物を提供することを目的とする。

【0009】

【課題を解決するための手段】本発明者の研究の結果、二種以上の金属を含む複合金属水酸化物難燃剤にシリコン化合物を難燃助剤として組み合わせると、その相乗効果により優れた難燃性が得られ、従って機械的特性を損なうような難燃剤量を必要とせず、機械的特性と電気的特性に優れ、しかもノンハロゲン化、低有毒ガス化及び低発煙性の要請に答えることができる難燃性ポリオレフィン組成物が得られることが見出された。

【0010】従って本発明は、ポリオレフィン樹脂 100 重量部に対し、難燃剤としての複合金属水酸化物を 80～150 重量部と、難燃助剤としてのシリコン化合物を 1～10 重量部含むことを特徴とする低発煙性及び低毒性の難燃性ポリオレフィン組成物を提供する。

【0011】本発明の難燃性ポリオレフィン組成物の一つの好ましい態様においては、難燃剤が、式 $M_{1-x}M^2_x(OH)_2$ で表される複合金属水酸化物（式中、 M^2 は、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 及び Zn^{2+} の二価金属イオンの群から選ばれた少なくとも 1 種であり、 x は $0.001 \leq x \leq 0.9$ を満足する数である）である。

【0012】また本発明の難燃性ポリオレフィン組成物別の好ましい態様においては、ポリオレフィン樹脂が、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/エチルアクリレート共重合体及びエチレン/酢酸ビニル共重合体から選ばれた少なくとも 1 種からなる。

【0013】本発明の難燃性ポリオレフィン組成物は、好ましくは28以上の酸素指数を示す。

【0014】また本発明は、上記の本発明の難燃性ポリオレフィン組成物を絶縁層またはシースとして有する電力ケーブルも提供する。

【0015】

【発明の実施の形態】本発明の難燃性ポリオレフィン組成物のベースとなるポリオレフィン樹脂としては、低密度、中密度及び高密度のポリエチレン、エチレンとプロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、4-メチルペンテン-1、オクテン-1、デセン-1のような炭素数3~12の α -オレフィンとの共重合体、エチレン/プロピレンゴム (EPM)、エチレン/プロピレン/ジエンモノマーゴム (EPDM)、エチレンと酢酸ビニル、アクリル酸エチル、メタクリル酸、メタクリル酸エチル、マレイン酸等のような極性基含有モノマーとの共重合体、これらのポリオレフィン樹脂の任意の混合物等を挙げることができる。

【0016】これらの中でも、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン/アクリル酸エチル共重合体及びエチレン/酢酸ビニル共重合体及びこれらの混合物が特に好ましい。

【0017】本発明の難燃性ポリオレフィン組成物に使用される難燃剤としては、複数種の金属を含む複合金属水酸化物を使用する。複合金属水酸化物は、燃焼時に水が解離して熱吸収することによる難燃性を付与する機能に加えて、複合化された金属の炭化促進触媒効果による難燃性を付与する機能を発揮する。

【0018】このような複合金属水酸化物としては、式 $M_{1-x}M^2_x(OH)_2$ で表される複合金属水酸化物 (式中、 M^2 は、 Mn^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Co^{2+} 、 Ni^{2+} 、 Cu^{2+} 及び Zn^{2+} の二価金属イオンの群から選ばれた少なくとも1種であり、 x は $0.001 \leq x \leq 0.9$ を満足する数である) が特に好ましい。式 $M_{1-x}M^2_x(OH)_2$ で表される複合金属水酸化物の好ましい具体例としては、式 $M_{1-x}Ni^2_x(OH)_2$ 、 $M_{1-x}Mn^{2+}_x(OH)_2$ 、 $M_{1-x}Fe^{2+}_x(OH)_2$ で表される複合金属水酸化物等を挙げることができる。

【0019】このような複合金属水酸化物は、水酸化マグネシウムをベースとして M で表される他の金属水酸化物で被覆された形態のものとして提供することができ、 M で表される金属、例えば Ni は酸化したポリマー成分に由来する炭化水素中の水素を引き抜く作用を有しており、このような作用により組成物の難燃化、低発煙化効果が得られる。

【0020】前記複合金属水酸化物の添加量は、樹脂100重量部に対して80重量部から150重量部の範囲である。80重量部未満では、難燃性付与効果が十分でなく、また150重量部を越えると組成物の加工特性ならびに製品の機械的特性が著しく低下する。好ましくは100~120重量部の範囲である。

【0021】本発明の難燃性ポリオレフィン組成物においては、上記の複合金属水酸化物難燃剤とともに、シリコン化合物難燃剤を使用する。難燃剤として使用されるシリコン化合物は、有機基に結合した $Si-O$ を有する化合物で、このようなシリコン化合物としては、ジメチルシリコンオイル、メチルフェニルシリコンオイル等のシリコンオイル、エポキシ変性、アルキル変性、アミノ変性、カルボキシ変性、アルコール変性、エーテル変性等の変性シリコンオイル、ジメチルポリシロキサングム、メチルビニルポリシロキサングム等のシリコンゴム、メチルシリコン樹脂、エチルシリコン樹脂等のシリコン樹脂等が挙げられる。

【0022】これらのシリコン化合物は、結合 $Si-O$ を含み、また燃焼時に結合 $Si-C$ を有する化合物を生成し、これらの構造が熱移動のバリアーとなり、このバリアー効果と炭化層形成時の熱凝縮による相乗的な難燃性付与効果が得られ、上記の複合金属水酸化物難燃剤の量を低減して組成物の機械的性質を維持でき、また組成物の燃焼時の CO の発生を減少させることができる。

【0023】シリコン化合物は、ポリオレフィン樹脂100重量部に対して、1~10重量部添加する。1重量部未満では前記複合金属水酸化物とにより得られる相乗的な難燃性付与効果が十分でなく、10重量部を越えると組成物の熱安定性が不十分になる。好ましくは、ポリオレフィン樹脂100重量部に対して、2~8重量部、特に好ましくは3~5重量部添加する。

【0024】シリコンゴム、シリコン樹脂等の常温で固体のシリコン化合物を使用する場合は、樹脂組成物中への分散性を考慮して微粒子状のシリコンパウダーを使用することが好ましい。このようなシリコンパウダーとしては通常市販されているシリコンパウダーを使用することができる。

【0025】また、シリコンパウダーはそのまま組成物に添加してもよいが、公知のカップリング剤、例えばビニルトリエトキシシラン、γ-メルカプトプロピルトリエトキシシランのようなシラン系カップリング剤、イソプロピルトリイソステアロイルチタネートのようなチタンカップリング剤、ステアリン酸、マレイン酸、オレイン酸等の高級脂肪酸カップリング剤等を使用してシリコンパウダーを予め表面処理するか、あるいはカップリング剤を組成物中に配合することにより、シリコンパウダーとポリオレフィン樹脂との間の接着を向上させ、得られるポリオレフィン組成物の機械的特性を向上させることができる。

【0026】さらに、本発明の組成物にはその目的とする効果を阻害しない範囲で、所望により、酸化マグネシウム、酸化アルミニウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、炭化珪素、マイカ等の無機充填剤、ステアリン酸、オレイン酸等の脂肪酸またはその金属塩等の可塑剤、鉱物油、ワックス、パラフィン類等の軟化剤、エステル、

アミド類等の老化防止剤、着色剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、滑剤、安定剤、架橋剤等のその他の添加剤を添加してもよい。

【0027】本発明の組成物の製造方法は特に限定されるものではなく、公知の方法により製造することができる。ポリオレフィン樹脂、複合金属水酸化物難燃剤、シリコン化合物難燃助剤、並びに所望により上記に挙げたような任意の成分を配合し、これらを通常のパンバリミキサー、タンブラー、加圧ニーダー、混練押出機、二軸押出機、ロール等の混練機で混練し、成形物を製造し、次に所望により加熱架橋、温水中での水架橋、電子線や高エネルギー放射線を照射して架橋することができる。

【0028】本発明の難燃性ポリオレフィン組成物は、優れた難燃性に加え、ハロゲンを含まず、低発煙性、低有毒ガス発生性なので、壁紙等の建築用資材、各種民生品等にも広く使用できるが、複合金属水酸化物難燃剤とシリコン化合物の相乗効果により必要な難燃性を得るための難燃剤の量が少なくすみ、優れた機械的特性を有するので、上記の特性に加え十分な機械的特性を必要とする電力ケーブルの絶縁被覆等にも好適に使用することができる。

【0029】上記の本発明の組成物からなる絶縁被覆を有する電力ケーブルは、例えば押出機とクロスヘッドを用いる押出被覆加工のような公知の樹脂絶縁被覆ケーブルの製造方法により製造することができる。

【0030】例えば本発明の電力ケーブルは、導体上にポリエチレン、導電性カーボン、架橋剤からなる内部半導電層を設けさらにその上に本発明の組成物からなる絶縁層を設けて架橋したもの、さらにその上に内部半導電層と同様の外部半導電層を設けて架橋したもの（これら

の2層あるいは3層は同時に押し出し成形することができる）、これらのケーブルに遮蔽テープ、抑えテープを巻回してその上に難燃剤、架橋剤を含むXLPEからなるシースを設けたもの、導体に本発明の組成物からなる絶縁層を押出し、架橋したケーブル3本を介在材料（アラミド繊維等）と共に縊り合わせ、抑えテープを巻回してその上に上記と同様のシースを被覆したもの等の形態とすることができる。

【0031】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに説明する。

【0032】実施例

表1に示した成分を同じく表1に示した量（重量部）で配合し、ニーダーにより90℃の温度で5分間混練し、その混合物をプレス機により160℃で40分間、200kgf/cm²で加熱成形し、厚さ2mmの本発明の組成物からなるシートを得た。

【0033】上記で得られたシートの試料について、初期的物理特性として、引張強さ（JIS K 6301）、伸び（JIS K 6301）、硬さ（JIS K 6301）及び比重を測定した。また電気的特性として体積固有抵抗（JIS K 6911）、誘電正接（tan δ、JIS K 6911）、誘電率（ε、JIS K 6911）及び交流破壊電圧を、難燃性を示す尺度として酸素指数（JIS K 7201）を測定した。結果を表2に示す。

【0034】比較例1～4

表1に示した成分と量を使用して、実施例と同様にしてポリオレフィン樹脂シートを製造した。実施例と同様にシートの機械的特性と電気的特性を測定した。結果を表2に示す。

【0035】

【表1】

10

20

30

表1

成 分	実施例	比較例1	比較例2	比較例3	比較例4
ポリオレフィン (1)	100	100	100	100	100
難燃剤 (2)		150			
難燃剤 (3)	120		150	120	120
難燃助剤 (4)	5				
難燃助剤 (5)				5	
難燃助剤 (6)					5
カップリング剤 (7)	2	2	2	2	2
可塑剤 (8)	1	1	1	1	1
老化防止剤 (9)	2	2	2	2	2
受酸剤 (10)	5	5	5	5	5
架橋剤 (11)	8	8	8	8	8
架橋助剤 (12)	3	3	3	3	3
合 計	246	271	271	246	246

(1) エチレン含量68モル% のEPDM、三井石油化学社製

(2) 水酸化マグネシウム、共和化学社製キスマ5 A

(3) 式 $Mg_{1-x}Ni_x(OH)_2$ で表される複合金属水酸化物、
タテホ化学社製ファインマグSN(4) 粒径4.6 μm のRS103/2 を含むシリコンパウダー、
東レ・ダウコーニング社製DC4-7081

(5) 銅酸亜鉛

(6) カーボンブラック

(7) チタン系カップリング剤

(8) ステアリン酸

(9) ビス[2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ-5-t-フェニル)
スルフィド

(10) 酸化亜鉛

(11) ジクミルパーオキシサイド

(12) トリアリルイソシアヌレート

表 2

		実施例	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
初期特性	引張強さ (MPa)	7	5	5	4	7
	伸び (%)	429	400	347	276	454
	硬さ	84	80	87	85	85
	比重	1.35	1.39	1.42	1.37	1.36
体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		9.61×10^{15}	4.00×10^{15}	9.62×10^{15}	1.32×10^{15}	7.26×10^{15}
誘電正接 ($\tan \delta$, %)		0.359	0.280	0.325	0.349	0.391
誘電率 (ϵ)		3.43	3.39	3.55	3.36	3.72
交流破壊電圧 (kV/mm)		48.7	43.2	47.7	49.4	45.9
酸素指数		32.0	29.8	32.5	28.9	29.8

表 2 に示したように、複合金属水酸化物とシリコン化合物を使用した本発明の組成物（実施例）は金属水酸化物系難燃剤の水酸化マグネシウムのみを使用した比較例 1 と比較して、難燃剤の量を減らしているのも機械的特性が向上し（特に引張強度、伸び）、難燃性（酸素指数）も複合金属水酸化物とシリコン化合物との相乗効果により有意に優れている。

【0037】比較例 2 は複合金属水酸化物のみを使用したものであり、本発明の組成物と比較して難燃剤を増量したことにより難燃性は維持されているが、機械的特性（特に引張強度、伸び）は著しく劣っている。

【0038】比較例 3 及び 4 はそれぞれ複合金属水酸化物と難燃剤として錫酸亜鉛あるいはカーボンブラックを実施例と同等な量で併用したものであるが、本発明の組成物と比較していずれも難燃性が劣る。また、カーボンブラックを使用した比較例 4 の組成物は黒色化しているので、絶縁体被覆電線等に使用されている識別色配合に使用することはできない。

【0039】また、本発明の組成物は電力ケーブルの絶縁被覆として使用するのに十分な電気的特性を有していた。

【0040】さらに、実施例及び各比較例で得た試料についてコーンカロリメーターにより測定した発熱速度と

時間の関係を図 1 に示す。図から判るように、実施例の試料では比較例のいずれの試料よりも曲線の立ち上がりが遅く、即ち発火時間が遅く、また同じ時点での発熱速度が低く、難燃性に優れていることが明らかである。特に実施例と同じ複合金属水酸化物のみを増量して使用した比較例 2 の試料と比較しても発熱速度が低いことは、シリコン化合物難燃剤に含まれる Si-O やそれが燃焼して生成する Si-C 含有化合物による断熱効果が高く、熱移動のバリヤになっていること示すものと考えられる。

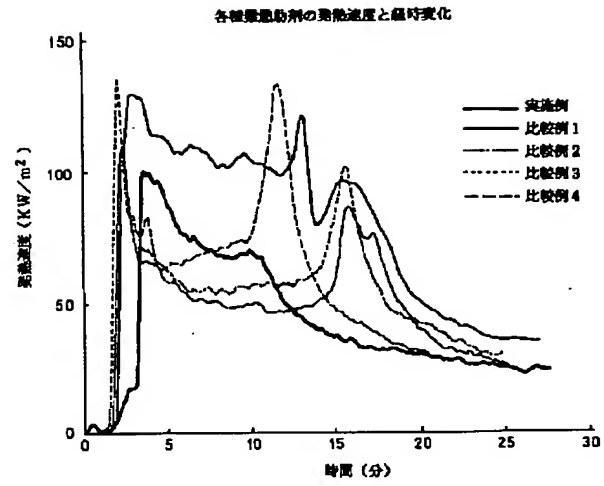
【0041】

【発明の効果】本発明の難燃性ポリオレフィン組成物は、優れた難燃性と機械的特性を示し、ハロゲンを含まないで、安全性と機械的特性、加工性に優れた難燃性ポリオレフィン組成物として電力ケーブル被覆絶縁体、各種建材等に好適に使用できる。本発明の難燃性ポリオレフィン組成物では、公知の複合金属水酸化物と錫酸亜鉛あるいはカーボンブラックを同等な量で併用した場合よりも優れた難燃性が得られる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】 実施例及び比較例で得た試料についてコーンカロリメーターにより測定した発熱速度と時間の関係を示すグラフである。

【図1】



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-245456

(43)Date of publication of application : 14.09.1998

(51)Int.Cl. C08L 23/02
C08K 3/22
C08L 83/04
H01B 3/30
H01B 7/34

(21)Application number : 09-051534

(71)Applicant : SHOWA ELECTRIC WIRE & CABLE CO
LTD

(22)Date of filing : 06.03.1997

(72)Inventor : OGOSHI MASAYUKI

(54) FLAME RETARDANT POLYOLEFIN COMPOSITION, AND POWER CABLE USING THE COMPOSITION

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain the subject composition, having sufficient flame retardance, processability, etc., and capable of manifesting electrical characteristics suitable as an electric wire covering material, by combining a composite metallic hydroxide flame retardant with a silicone compound as a flame retardant assistant and using the resultant combination for a polyolefin resin. SOLUTION: This composition is obtained by including (A) 100 pts.wt. polyolefin resin, (B) 80-100 pts.wt. composite metallic hydroxide, preferably the one represented by formula $Mg_{1-x}M2_x(OH)_2$ [$M2^+$ is a bivalent metallic ion such as Mn^{2+} or Fe^{2+} ; (x) is $0.001 \leq (x) \leq 0.9$] as a flame retardant and (C) 1-10 pts.wt. silicone compound (e.g. dimethyl silicone oil or dimethyl polysiloxane rubber) as a flame retardant assistant. Thereby, the composition can suitably be used as a covering insulator for power cables.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.05.2000

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3344918

[Date of registration] 30.08.2002

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] the polyolefin resin 100 weight section -- receiving -- the compound metal hydroxide as a flame retarder -- the 80 - 150 weight section and the silicone compound as a fire-resistant assistant -- 1 - 10 weight ***** -- the fire-resistant polyolefine constituent characterized by things.

[Claim 2] The compound metal hydroxide by which a flame retarder is expressed with formula $Mg_{1-x}M_{+2x}(OH)_2$ (M_{+2} among a formula) Mn_{+2} and Fe_{+} -- at least one sort chosen from the group of the divalent metal ion of 2, Co_{+2} , nickel $_{+2}$, Cu_{+2} , and Zn_{+2} -- it is -- x $0.001 \leq x \leq 0.9$ it is the number to satisfy -- it is -- fire-resistant polyolefine constituent according to claim 1 characterized by things.

[Claim 3] The fire-resistant polyolefine constituent according to claim 1 or 2 characterized by polyolefin resin consisting of at least one sort chosen from polyethylene, polypropylene, the ethylene / ethyl acrylate copolymer, and the ethylene / vinyl acetate copolymer.

[Claim 4] The fire-resistant polyolefine constituent according to claim 1 to 3 characterized by an oxygen index being 28 or more.

[Claim 5] The power cable which has a fire-resistant polyolefine constituent according to claim 1 to 4 as an insulating layer or a sheath.

[Translation done.]

*** NOTICES ***

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] Especially this invention relates to the low fuming and low toxic fire-resistant polyolefine constituent which can be used as structural ingredients, such as an electric wire and covering material of a cable, and wallpaper, etc. about a fire-resistant polyolefine constituent.

[0002]

[Description of the Prior Art] Polyolefin resin has flexibility, and since the price is cheap as compared with other ingredients, it is widely used in various fields. Moreover, since it excels in electric insulation, it is used in large quantities also as a wire covering ingredient.

[0003] Although the fire-resistant polyolefine constituent which gave fire retardancy by blending a flame retarder with such polyolefin resin is known, while raising safety further, when it burns excluding a halogen in consideration of an environmental problem, in recent years, the toxic gas and the fire-resistant polyolefine constituent with less generating of smoke attract attention.

[0004] Although ethylene / vinyl acetate copolymer (EVA), the ethylene / ethyl acrylate copolymer (EEA), etc. which is polyethylene, polypropylene, and its copolymer is widely used as polyolefin resin, these PORIRE fin resin is essentially easy flammability, and in order to carry out flameproofing of these resin, it needs addition of a flame retarder, a fire-resistant assistant, etc.

[0005] As a flame retarder, although the bromine system and the halogen series flame retardant of ***** are known as what has the fire-resistant high grant effectiveness, these cannot reply to the request of the above non halogenation, the reduction in a toxic gas, etc. On the other hand, in other phosphorus series flame retardants, the metal hydroxide system flame retarder, the metal hydrate system flame retarder, and the metallic-oxide system flame retarder, in order to give sufficient fire retardancy (especially 28 or more oxygen indices) for a polyolefin resin constituent, a lot of flame retarders and fire-resistant assistants had to be added, for example, addition of the flame retarder of 150 weight sections extent was needed at least to the resin 100 weight section.

[0006] However, the polyolefin resin containing such a lot of flame retarders etc. had many practical troubles in the application which is inferior in respect of a mechanical property and workability, and needs sufficient mechanical property especially.

[0007] Therefore, the fire-resistant polyolefine which has the further excellent fire retardancy, without including a halogen, and has the mechanical property which was moreover excellent is called for. Moreover, when using it for the pre-insulation for power cables etc., the electrical characteristics are also important.

[0008]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] Therefore, it is the polyolefine system resin ingredient which does not contain a halogen, this invention has sufficient fire retardancy and a sufficient mechanical property, and workability, and when it is further used as a wire covering ingredient, it aims at offering the fire-resistant polyolefine system constituent in which suitable electrical characteristics are shown.

[0009]

[Means for Solving the Problem] If it is used for the compound metal hydroxide flame retarder containing two or more sorts of metals at polyolefin resin combining a silicone compound as a fire-resistant assistant as a result of research of this invention person The amount of flame retarders which the fire retardancy which was excellent with the synergistic effect is acquired, therefore spoils a mechanical property is not needed. It excelled in a mechanical property and electrical characteristics, and it was found out that the fire-resistant polyolefine constituent which can moreover reply to the request of non halogenation, the reduction in a toxic gas, and the reduction in emitting smoke is obtained.

[0010] therefore, this invention -- the polyolefin resin 100 weight section -- receiving -- the compound metal hydroxide as a flame retarder -- the 80 - 150 weight section and the silicone compound as a fire-resistant assistant -- 1 - 10 weight ***** -- the low fuming and low toxic fire-resistant polyolefine constituent characterized by things is offered.

[0011] In one desirable mode of the fire-resistant polyolefine constituent of this invention The compound metal hydroxide by which a flame retarder is expressed with formula $Mg_{1-x}M+2x(OH)_2$ (M+2 among a formula) Mn+2 and Fe+ -- at least one sort chosen from the group of the divalent metal ion of 2, Co+2, nickel+2, Cu+2, and Zn+2 -- it is -- $x \ 0.001 \leq x \leq 0.9$ it is the number to satisfy -- it is .

[0012] Moreover, polyolefin resin consists of at least one sort chosen from polyethylene, polypropylene, the ethylene / ethyl acrylate copolymer, and the ethylene / vinyl acetate copolymer in the desirable mode according to fire-resistant polyolefine constituent of this invention.

[0013] The fire-resistant polyolefine constituent of this invention shows 28 or more oxygen indices preferably.

[0014] Moreover, this invention also offers the power cable which has the fire-resistant polyolefine constituent of above-mentioned this invention as an insulating layer or a sheath.

[0015]

[Embodiment of the Invention] As polyolefin resin used as the base of the fire-resistant polyolefine constituent of this invention The polyethylene of a low consistency, semi-gross density, and high density, ethylene, and a propylene, Butene-1, a pentene -1, a hexene -1, 4-methyl pentene -1, octene -1, a copolymer with an alpha olefin of carbon numbers 3-12 like decene -1, Ethylene/propylene rubber (EPM), ethylene / propylene / diene monomer rubber (EPDM), The copolymer of ethylene and polar-group content monomers, such as vinyl acetate, an ethyl acrylate, a methacrylic acid, ethyl methacrylate, and a maleic acid, the mixture of the arbitration of these polyolefin resin, etc. can be mentioned.

[0016] Also in these, polyethylene, polypropylene, ethylene / ethyl-acrylate copolymer, ethylene / vinyl acetate copolymers, and especially such mixture are desirable.

[0017] As a flame retarder used for the fire-resistant polyolefine constituent of this invention, the compound metal hydroxide containing two or more sorts of metals is used. In addition to the function which gives the fire retardancy by water dissociating a compound metal hydroxide and absorbing heat at the time of combustion, the function which gives the fire retardancy by the carbonization accelerator catalyst effectiveness of the compound-ized metal is demonstrated.

[0018] As such a compound metal hydroxide, it is the compound metal hydroxide (M+2 among a formula) expressed with formula $Mg_{1-x}M+2x(OH)_2$. It is at least one sort chosen from the group of the divalent metal ion of Mn+2, Fe+2, Co+2, nickel+2, Cu+2, and Zn+2, and is $x \ 0.001 \leq x \leq 0.9$ It is desirable especially it is the number to satisfy. a formula -- Mg -- one - xM -- + -- two -- x -- (-- OH --) -- two -- expressing -- having -- compound -- a metal -- a hydroxide -- being desirable -- an example -- ***** -- a formula -- Mg -- one - xNi -- + -- two -- x -- (-- OH --) -- two -- Mg -- one - xMn -- + -- two -- x -- (-- OH --) -- two -- Mg -- one - xFe -- + -- two -- x -- (-- OH --) -- two -- expressing -- having -- compound -- a metal -- a hydroxide -- etc. etc. -- it can mention .

[0019] Such a compound metal hydroxide uses a magnesium hydroxide as the base, and is M. It can provide as a thing of the gestalt covered with other metal hydroxides expressed, and is M. The metal expressed, for example, nickel, has the operation which draws out the hydrogen in the hydrocarbon originating in the evaporated polymer component, and flameproofing of a constituent and low emitting smoke-ized effectiveness are acquired according to such an operation.

[0020] The addition of said compound metal hydroxide is the range of 80 to the 150 weight sections to the resin 100 weight section. [weight] Under in 80 weight sections, if the fire-resistant grant effectiveness is not enough and exceeds the 150 weight sections, the working characteristic of a constituent and the mechanical property of a product will fall remarkably. It is the range of the 100 - 120 weight section preferably.

[0021] In the fire-resistant polyolefine constituent of this invention, a silicone compound fire retardancy assistant is used with the above-mentioned compound metal hydroxide flame retarder. The silicone compound used as a fire-resistant assistant is a compound which has Si-O combined with the organic radical, and silicone resin, such as silicone rubber, such as denaturation silicone oil, such as silicone oil, such as dimethyl silicone oil and methylphenyl silicone oil, epoxy denaturation, alkyl denaturation, amino denaturation, carboxy denaturation, alcoholic denaturation, and ether denaturation, dimethylpolysiloxane rubber, and methylvinyl polysiloxane rubber, methyl silicone resin, and ethyl silicone resin, etc. is mentioned as such a silicone compound.

[0022] The compound which has joint Si-C at the time of combustion is generated including joint Si-O, such structures serve as a barrier of heat transfer, this barrier effectiveness and the fire-resistant multiplication grant effectiveness by the heat condensation at the time of the carbonization stratification are acquired, and these silicone compounds can reduce the amount of the above-mentioned compound metal hydroxide flame retarder, and can maintain the mechanical property of a constituent, and can decrease generating of CO at the time of combustion of a constituent.

[0023] A silicone compound carries out 1-10 weight section addition to the polyolefin resin 100 weight section. Under in 1-fold both the sections, if the fire-resistant multiplication grant effectiveness acquired with said compound metal hydroxide is not enough and exceeds 10 weight sections, the thermal stability of a constituent will become inadequate. desirable -- the polyolefin resin 100 weight section -- receiving -- 2 - 8 weight section -- 3-5 weight section addition is carried out especially preferably.

[0024] When using a solid silicone compound in the ordinary temperature of silicone rubber, silicone resin, etc., it is desirable to use particle-like silicone powder in consideration of the dispersibility to the inside of a resin constituent. The silicon powder with which usual is marketed as such silicone powder can be used.

[0025] Although silicone powder may be added to a constituent as it is, moreover, a well-known coupling agent, For example, a silane system coupling agent like vinyltriethoxysilane and gamma-mercapto propyl triethoxysilane, A titanium coupling agent like isopropylisostearoyl titanate, By carrying out surface treatment of the silicone powder beforehand using higher-fatty-acid coupling agents, such as stearin acid, a maleic acid, and oleic acid, etc., or blending a coupling agent into a constituent Adhesion between silicone powder and polyolefin resin can be raised, and the mechanical property of the polyolefine constituent obtained can be raised.

[0026] Furthermore, to the constituent of this invention, the additive of others, such as antioxidants, such as softeners, such as plasticizers, such as fatty acids, such as inorganic bulking agents, such as magnesium oxide, an aluminum oxide, a zirconium dioxide, titanium oxide, silicon carbide, and a mica, stearin acid, and oleic acid, or a metal salt of those, straight mineral oil, a wax, and paraffin, ester, and amides, a coloring agent, an antioxidant, an ultraviolet ray absorbent, lubricant, a stabilizer, a cross linking agent, may be added by request in the range which do check the effectiveness made into the purpose

[0027] Especially the manufacture approach of the constituent of this invention is not limited, and can be manufactured by the well-known approach. The component of arbitration which was mentioned to polyolefin resin, the compound metal hydroxide flame retarder, the silicone compound fire retardancy assistant, and the list above by request is blended, these are kneaded with kneading machines, such as the usual Banbury mixer, a tumbler, a pressurized kneader, a kneading extruder, a twin screw extruder, and a roll, and a moldings is manufactured, and next, heating bridge formation, water bridge formation in warm water, and an electron ray and high-energy radiation are irradiated by request, and a bridge can be constructed.

[0028] In addition to the outstanding fire retardancy, excluding a halogen, since the fire-resistant polyolefine constituents of this invention are low fuming one and low toxic gas generating nature, can use them for structural materials, such as wallpaper, various consumer products, etc. widely, but Since the amount of the flame retarder for acquiring required fire retardancy according to the synergistic effect of a compound metal hydroxide flame retarder and a silicone compound ends few and it has the outstanding mechanical property, it can be used suitable for the pre-insulation of the power cable which needs sufficient mechanical property in addition to the above-mentioned property etc.

[0029] The power cable which has the pre-insulation which consists of a constituent of above-mentioned this invention can be manufactured by the manufacture approach of a well-known resin pre-insulation cable like extrusion coating of using an extruder and a crosshead.

[0030] for example, the power cable of this invention -- a conductor -- a top -- polyethylene and conductive carbon -- What prepared the internal semi-conducting layer which consists of a cross linking agent, prepared further the insulating layer which consists of a constituent of this invention on it, and constructed the bridge, What prepared the still more nearly same external semi-conducting layer as an internal semi-conducting layer on it, and constructed the bridge (extrusion molding of two-layer [these] or the three layers can be carried out to coincidence), An electric shielding tape and a prevention tape are wound around these cables. On it A flame retarder, What prepared the sheath which consists of XLPE containing a cross linking agent, and the insulating layer which becomes a conductor from the constituent of this invention are extruded. Three cables which constructed the bridge are twisted with mediation ingredients (aramid fiber etc.), and it can consider as gestalten, such as what wound the prevention tape and covered the same sheath with the above on it.

[0031]

[Example] Hereafter, an example explains this invention further.

[0032] It blends in the amount (weight section) which similarly showed the component shown in the example table 1 in Table 1, kneads for 5 minutes at the temperature of 90 degrees C by the kneader, and is the mixture at 160 degrees C by the press machine For 40 minutes and 200 kgf/cm² Hot forming was carried out and the sheet which consists of a constituent of this invention with a thickness of 2mm was obtained.

[0033] About the sample of the sheet obtained above, tensile strength (JIS K 6301), elongation (JIS K 6301), hardness (JIS K 6301), and specific gravity were measured as an initial physical property. Moreover, they are volume resistivity (JIS K 6911), a dielectric dissipation factor (tandelta, JIS K 6911), and a dielectric constant (epsilon, JIS K6911) as electrical characteristics. And the oxygen index (JIS K 7201) was measured as a scale which shows fire retardancy for alternating current breakdown voltage. A result is shown in Table 2.

[0034] The component and amount which were shown in one to example of comparison 4 table 1 were used, and the polyolefin resin sheet was manufactured like the example. The mechanical property and electrical characteristics of a sheet were measured like the example. A result is shown in Table 2.

[0035]

[Table 1]

表 1

成 分	実施例	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
ポリオレフィン (1)	100	100	100	100	100
難燃剤 (2)		150			
難燃剤 (3)	120		150	120	120
難燃助剤 (4)	5				
難燃助剤 (5)				5	
難燃助剤 (6)					5
カップリング剤 (7)	2	2	2	2	2
可塑剤 (8)	1	1	1	1	1
老化防止剤 (9)	2	2	2	2	2
受酸剤 (10)	5	5	5	5	5
架橋剤 (11)	8	8	8	8	8
架橋助剤 (12)	3	3	3	3	3
合 計	246	271	271	246	246

- (1) エチレン含量68モル% のEPDM、三井石油化学社製
 (2) 水酸化マグネシウム、共和化学社製キスマ5A
 (3) 式 $Mg_{1-x}Ni^{+2}_x(OH)_2$ で表される複合金属水酸化物、タテホ化学社製ファインマグSN
 (4) 粒径4.6 μmのRSiO3/2 を含むシリコンパウダー、東レ・ダウコーニング社製DC4-7081
 (5) 鉛酸亜鉛
 (6) カーボンブラック
 (7) チタン系カップリング剤
 (8) ステアリン酸
 (9) ビス[2-メチル-4-(3-n-アルキルチオプロピオニルオキシ-5-t-フェニル)スルフィド]
 (10) 酸化亜鉛
 (11) ジクミルバーオキサイド
 (12) トリアリルイソシアヌレート

[0036]

[Table 2]

表 2

		実施例	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4
初期特性	引張強さ (MPa)	7	5	5	4	7
	伸び (%)	429	400	347	276	454
	硬さ	84	80	87	85	85
	比重	1.35	1.39	1.42	1.37	1.36
体積固有抵抗 ($\Omega \cdot \text{cm}$)		9.61×10^{15}	4.00×10^{15}	9.62×10^{15}	1.32×10^{15}	7.26×10^{15}
誘電正接 ($\tan \delta$, %)		0.359	0.280	0.325	0.349	0.391
誘電率 (ϵ)		3.43	3.39	3.55	3.36	3.72
交流破壊電圧 (kV/mm)		48.7	43.2	47.7	49.4	45.9
酸素指数		32.0	29.8	32.6	28.9	29.8

As shown in Table 2, since the constituent (example) of this invention which used the compound metal hydroxide and the silicone compound is reducing the amount of a flame retarder as compared with the example 1 of a comparison which used only the magnesium hydroxide of a metal hydroxide system flame retarder, its mechanical property improves (especially tensile strength, elongation), and fire retardancy (oxygen index) is also intentionally excellent with the synergistic effect of a compound metal hydroxide and a silicone compound.

[0037] The example 2 of a comparison uses only a compound metal hydroxide, and although fire retardancy is maintained by having increased the quantity of a flame retarder as compared with the constituent of this invention, the mechanical property (especially tensile strength, elongation) is remarkably inferior.

[0038] Although the examples 3 and 4 of a comparison use together stannic acid zinc or carbon black in an amount equivalent to an example as a compound metal hydroxide and a fire-resistant assistant, respectively, it is comparing with the constituent of this invention and a gap is also inferior in fire retardancy. Moreover, since the constituent of the example 4 of a comparison which used carbon black is black-ized, it cannot be used for the discernment color combination currently used for the insulator cable etc.

[0039] Moreover, the constituent of this invention had sufficient electrical characteristics to use it as pre-insulation of a power cable.

[0040] Furthermore, the exoergic rate and the relation of time amount which were measured by the cone calorimeter about the sample obtained in an example and each example of a comparison are shown in drawing 1. As shown in drawing, it is clear for an exoergic rate with a late namely, curved standup when ignition time amount is late and it is the same to be lower than which sample of the example of a comparison, and to excel in fire retardancy by the sample of an example. That an exoergic rate is low even if it compares with the sample of the example 2 of a comparison which increased only the quantity of and used only the same compound metal hydroxide especially as an example has high adiabatic efficiency with the Si-C content compound which Si-O and it which are contained in a silicone compound fire retardancy assistant burn and generate, and it is considered a being [it / the barrier of heat transfer] **** thing.

[0041]

[Effect of the Invention] Since the outstanding fire retardancy and the outstanding mechanical property are shown and a halogen is not included, the fire-resistant polyolefine constituent of this invention can be used suitable for a power cable covering insulator, various building materials, etc. as a fire-resistant polyolefine constituent excellent in safety, and a mechanical property and workability. In the fire-resistant polyolefine constituent of this invention, the fire retardancy superior to the case where a well-known compound metal hydroxide, stannic acid zinc, or carbon black is used together in an equivalent amount is acquired.

[Translation done.]

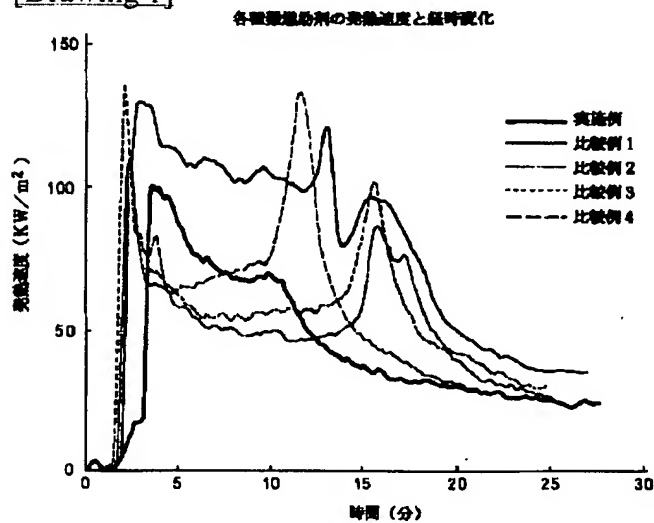
* NOTICES *

JPO and NCIPi are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☒ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.